

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-152977

(43)Date of publication of application : 31.08.1984

(51)Int.Cl.

G09J 7/02

(21)Application number : 58-025835

(71)Applicant : NITTO ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 17.02.1983

(72)Inventor : SUNAKAWA MAKOTO  
SATSUMA MICHIO  
USHIRO HIROYUKI

## (54) PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE MATERIAL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** The titled pressure-sensitive adhesive material having improved heat resistance, easily releasable, obtained by coating a polyolefin film with a pressure-sensitive adhesive composition containing an acrylic copolymer, a specific amount of a hindered phenolic antioxidant, and a crosslinking agent, heating it so that a pressure-sensitive adhesive layer is formed.

**CONSTITUTION:** A polyolefin film (preferably low-density polyethylene film) is coated with a pressure-sensitive adhesive composition containing 100pts.wt. acrylic copolymer (e.g., a copolymer of 2-ethylhexyl acrylate, ethyl methacrylate, and acrylic acid, etc.), 0.05W5pts.wt. hindered phenolic antioxidant [e.g., 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene, etc.], and 1W20pts.wt. crosslinking agent (e.g., an adduct of tolylene diisocyanate with trimethylolpropane, etc.), it is heated so that a pressure-sensitive layer is formed, to give the desired pressure-sensitive adhesive material.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭59—152977

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 J 7/02

識別記号  
1 0 1

庁内整理番号  
6770—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984) 8 月31日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 表面保護粘着体

茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号日  
東電気工業株式会社内

⑮ 特 願 昭58—25835

⑯ 発 明 者 後浩幸

⑰ 出 願 昭58(1983) 2 月17日

茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号日  
東電気工業株式会社内

⑱ 発 明 者 砂川誠

⑲ 出 願 人 日東電気工業株式会社

茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号日

東電気工業株式会社内

茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号

⑳ 発 明 者 薩摩道夫

㉑ 代 理 人 弁理士 称宜元邦夫

明 細 書

1. 発明の名称

表面保護粘着体

2. 特許請求の範囲

(1) ポリオレフィン系フィルムにアクリル系共重合体を主成分とし架橋剤を含む粘着剤組成物を塗布し加熱して粘着剤層を設けた構成からなり、前記粘着剤組成物にヒンダードフェノール系抗酸化剤を前記アクリル系共重合体 1 0 0 重量部に対して 0.05~5 重量部含ませたことを特徴とする耐熱性に優れた表面保護粘着体。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、ステンレス板、アルミニウム板、銅板などの金属製板状物品を加工する際に、特に加熱加工する際にその表面が損傷あるいは汚染されることを防止し、加工後にはその表面を汚染などすることなく容易に剝離することのできる表面保護粘着体に関する。

一般に表面保護粘着体は、各種物品の保管時、搬送時、加工時などにおける前記物品表面の損傷、

汚染などを防止するために一時的に物品表面に貼着され、目的達成後には容易に剝離されるように作られている。

ところが、金属板に部分的に塗装、接着剤の塗設、各種樹脂の付設、各種下塗り剤の塗設などの加工を行う際には 150℃以上の加熱を要する場合が多く、このような場合には従来の表面保護粘着体では、加熱によつて前記粘着体の基材フィルムの強度が著しく低下したり、金属板と前記粘着体との接着力が著しく上昇するために前記粘着体の金属板からの剝離が困難であつたり、剝離後の金属板表面に汚染やのり残りが生じる等の問題があつた。

この発明者らは、前記問題を持たない耐熱性に優れた表面保護粘着体を得ることを目的として種々検討した結果、表面保護粘着体に用いる粘着剤に所定量のヒンダードフェノール系抗酸化剤を含ませることにより前記粘着体が高温の加熱工程を要する用途にも充分に使用できることを見出し、この発明をなすに至つた。

(1)

(2)

すなわち、この発明は、ポリオレフィン系フィルムにアクリル系共重合体を主成分とし架橋剤を含む粘着剤組成物を塗布し加熱して粘着剤層を設けた構成からなり、前記粘着剤組成物にヒンダードフェノール系抗酸化剤を前記アクリル系共重合体100重量部に対して0.05～5重量部含ませたことを特徴とする耐熱性に優れた表面保護粘着体に係るものである。

この発明の表面保護粘着体の基材としては、ポリオレフィン系フィルムを用いるが、ポリエチレンフィルムの場合には耐熱性、機械的耐特性に優れた低密度ポリエチレンフィルムを用いるのが好ましい。

この発明における粘着剤組成物の主成分であるアクリル系共重合体としては、アルコール性水酸基、カルボキシル基などの極性基を有するアクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸などのアクリル系単量体と炭素数が10以下のアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシルなどのアクリル酸アルキ

(3)

前記架橋剤の使用量は、前記アクリル系共重合体100重量部に対して通常は1～20重量部とするのがよく、前記使用量が少なすぎると粘着剤層を形成する際のアクリル系共重合体の架橋が不十分で表面保護粘着体に目的とする耐熱性が得られず、また多すぎると粘着剤層の粘着性が低下し接着力に劣るため好ましくない。

この発明における粘着剤組成物には、ヒンダードフェノール系抗酸化剤を含ませることが重要である。前記抗酸化剤は一般に高分子フィルム用抗酸化剤として用いられるものであり、例えば1・3・5-トリメチル-2・4・6-トリス(3・5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3・5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2・4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3・5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1・3・5-トリアジン、オクタデシル-3-(3・5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピ

(5)

ルエステルとの共重合体あるいは前記アクリル系単量体と前記アクリル酸アルキルエステルと種々のメタクリル酸エステルないしはアクリロニトリル、酢酸ビニル、ビニルエーテルなどのビニル単量体との共重合体が用いられる。前記アクリル系共重合体中の極性基を有するアクリル系単量体の共重合割合は、通常は0.2～20重量%とするのがよい。

また、前記粘着剤組成物に含まれる架橋剤としては、トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物、エチレンジイソシアネート、1・4-ブタンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、2・6-トリレンジイソシアネート、4・4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなどの多官能イソシアネートまたは、アルキルエーテル化メチロールメラミンの初期縮合物、アルキルエーテル化メチロール尿素の初期縮合物、アルキルエーテル化メチロールメラミン尿素の初期縮合物などが挙げられる。

(4)

オネート、N・N'-ヘキサメチレンビス(3・5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシシナミド)、2・2-チオジエチルビス[3-(3・5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などが挙げられる。

このようなヒンダードフェノール系抗酸化剤の使用量は、前記アクリル系共重合体100重量部に対して0.05～5重量部、好ましくは0.1～2重量部である。前記使用量が0.05重量部未満では、表面保護粘着体に目的とする耐熱性が得られず、5重量部を超えると粘着剤層の接着特性が低下するため好ましくない。

前記粘着剤組成物には、上記成分以外に必要な応じてポリテルペン、ロジンならびにその誘導体、クロマンインデン樹脂、石油系炭化水素樹脂などの粘着付与樹脂、金属との接着力を調節するためにモノ及びジ(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)リン酸エステル、モノおよびジ(ポリオキシエチレンアルキルフェノール)リン酸エステルなどのリン酸エステルを含ませてもよい。これら

(6)

の使用量は、前記アクリル系共重合体100重量部に対して通常は、前記粘着付与樹脂は5〜30重量部、前記リン酸エステルは0.05〜5重量部とするのがよい。

上記のように配合された粘着剤組成物を、通常はベンゼン、酢酸エチルエステル、メチルエチルケトンなどに溶解し、厚さ20〜200 $\mu$ mのポリオレフィン系フィルムの片面に乾燥後の厚みが2〜20 $\mu$ mとなるように塗布し、50〜120℃で0.5〜5分間加熱して、乾燥ならびに架橋させてこの発明の表面保護粘着体が得られる。

このようにして得られた表面保護粘着体では、粘着剤層に含まれるヒンダードフェノール系抗酸化剤の作用により粘着剤層の耐熱性が向上し、加熱後にも初期の接着力を保持するとともに、前記抗酸化剤がポリオレフィン系フィルムに移行して加熱時における前記フィルムの劣化を防止するため加熱後においても被着体からの剝離が容易でしかも被着体表面にのり残しや汚染を生じさせない。また、前記抗酸化剤を単に基材フィルムに添加し

(7)

アクリル酸2-エチルヘキシル80部、メタクリル酸エチル20部、アクリル酸2部を共重合させて得られたアクリル系共重合体100部に対して、トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物5部、ブチルエーテル化メラミン2部、モノ及びジ(ポリオキシエチレンドデシルフェノールエーテルリン酸エステル1部、キシレン樹脂20部、ヒンダードフェノール系抗酸化剤としてペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3・5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕0.5部を添加混合したものをトルエンに溶解させて粘着剤組成物溶液とした。

前記溶液を片面にコロナ放電処理を施した厚さ60 $\mu$ mの低密度ポリエチレンフィルムの処理面に、乾燥後の厚みが10 $\mu$ mとなるように塗布し、85℃で2分間加熱して表面保護粘着体を得た。

#### 実施例2

アクリル酸ブチルエステル80部、アクリロニトリル20部、メタアクリル酸2-ヒドロキシエ

(9)

たときのようなブリードの発生も見られない。

このため、前記表面保護粘着体は、加熱工程を要する金属板の表面保護用として好適である。例えば、自動車のウエザーストリップとしてステンレス板をロール成形したのち部分的に下塗りと塩化ビニル樹脂の加熱押出しによる付設を行う際に、前記ステンレス板の表面保護用としてこの発明の表面保護粘着体を使用すると、下塗り工程では150℃前後に加熱され、前記樹脂の付設工程では200℃前後に加熱されるが、工程終了後には前記粘着体を前記ステンレス板から汚染やのり残しを生じることなく容易に剝離することができる。

また、電卓等のステンレス板を成形加工したのち銘板としてメラミン塗料を部分的に塗布する際には、150℃で約30分間の加熱が必要であるが、この場合にもこの発明の表面保護粘着体を好適に使用できる。

次に、この発明の実施例を記載する。なお、以下に部とあるのは重量部を意味する。

#### 実施例1

(8)

チルエステル3部を共重合させて得られたアクリル系共重合体100部に対して、エチレンジイソシアネート4部、モノ及びジ(ポリオキシエチレンラウリルエーテル)リン酸エステル0.2部、ヒンダードフェノール系抗酸化剤として2・4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3・5-ジ-tert-ブチルアニリン)-1・3・5-トリアジン0.5部を添加混合し、トルエンと酢酸エチルとの混合溶媒に溶解させて粘着剤組成物溶液とした。

前記溶液を用いて実施例1と同様にして表面保護粘着体を得た。

#### 比較例1

実施例1の粘着剤組成物よりヒンダードフェノール系抗酸化剤を除いたものを用いて実施例1と同様にして表面保護粘着体を得た。

#### 比較例2

実施例2の粘着剤組成物よりヒンダードフェノール系抗酸化剤を除いたものを用いて実施例2と同様にして表面保護粘着体を得た。

(10)

特開昭59-152977(4)

しかも金属板表面にのり残しや汚染を生じさせることもなく、加熱工程を必要とする金属板の表面保護用として優れていることがわかる。

特許出願人 日東電気工業株式会社  
代理人 弁理士 株 宜 元 邦 夫



上記実施例1～2、比較例1～2で得られた表面保護粘着体を20mm巾に切断したものを試料としてBA仕上げステンレス板に貼着し、次表に示す条件で加熱処理したのちの180度引き剥し接着力(9/20mm)を測定した。なお、引き剥し速度は300mm/分である。

上記測定結果を次表に示した。

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
接 着 力	初 期	320	250	320	250
	150℃×30分	360	220	880	860
	200℃×3分	295	275	810	740
	220℃×3分	310	310	>1000 <sup>※1</sup>	>1000 <sup>※2</sup>

※1: のり残り、※2: 表面汚染

上記測定結果から明らかなように、粘着剤層にヒンダードフェノール系抗酸化剤を含むこの発明の表面保護粘着体を金属板の表面保護用に使用すると、前記粘着体は200℃前後にまで加熱処理された場合でも接着力が著しく上昇することがなく初期の接着力が保持されるため剥離が容易で、

(11)

(12)